

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

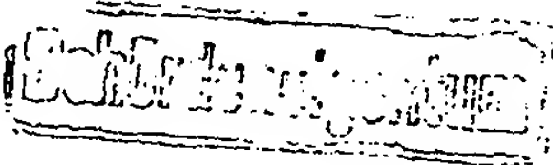


DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 37 491 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 03 C 17/02
C 03 C 13/00
C 03 B 37/075
G 02 B 5/14

⑳ Aktenzeichen: P 30 37 491.5-45
㉑ Anmeldetag: 3. 10. 80
㉒ Offenlegungstag: 9. 4. 81



DE 30 37 491 A 1

㉓ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖

04.10.79 JP P128378-79 22.01.80 JP P6633-80
22.02.80 JP P20624-80

㉗ Erfinder:

Edahiro, Takao, Mito, Ibaraki, JP; Kurosaki, Shiro;
Yoshioka, Naoki; Watanabe, Minoru, Yokohama,
Kanagawa, JP

㉘ Anmelder:

Nippon Telegraph & Telephone Public Corp., Tokyo, JP;
Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP

㉙ Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal Tech;
Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob, P., Dipl.-Ing.;
Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000
München

㉚ Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung

DE 30 37 491 A 1

3037491

PATENTANWÄLTE

A. GRÜNECKER

DPL-ING

H. KINKELDEY

DPL-ING

W. STOCKMAIR

DR.-ING. - AEM. (CALTECH)

K. SCHUMANN

DR. PER. NAT. - DPL.-PHYS.

P. H. JAKOB

DPL-ING

G. BEZOLD

DR. PER. NAT. - DPL.-CHEM.

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSTRASSE 43

NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE

PUBLIC CORPORATION

No. 1-6, Uchisaiwai-cho 1-chome,
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

P 15 520

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.

3. Oktober 1980

No. 15, Kitahama 5-chome, Higashi-ku
Osaka-shi, Osaka, Japan

Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform für die
optische Übertragung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß man eine gasförmige Siliciumverbindung, eine gasförmige Stickstoffverbindung und ein sauerstoffhaltiges Gas als Ausgangsgase in eine Verbrennungsflamme bringt und dabei eine Reaktion in der Weise bewirkt, daß zunächst die Sauerstoff-Siliciumbindung und dann die Stickstoff-Siliciumbindung gebildet wird, wobei feine Teilchen von SiO_xNy -Glas erzeugt werden, und man die genannten feinen Teilchen in Form eines rußartigen oder eines transparenten Glases auf einem Ausgangskörper abscheidet, zur Herstellung eines mit Stickstoff dotierten Siliciumdioxidglases.

130015/1030

2. Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine gasförmige Siliciumverbindung, ausgewählt unter SiH_4 , SiHCl_3 und SiCl_4 , Ammoniak und ein sauerstoffhaltiges Gas, ausgewählt unter O_2 , CO_2 und NO_2 als Ausgangsgase in eine Hochtemperaturzone bringt, zur Bildung eines Überzuges von feinen Teilchen von SiOxNy -Glas auf einem Ausgangskörper, und die SiOxNy -Glas-Teilchen in einer Hochtemperaturzone zur Herstellung von mit Stickstoff dotiertem Siliciumdioxidglas sintert.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine gasförmige Siliciumverbindung, Ammoniak und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung in eine Hochtemperaturzone bringt, wo die drei Gase unter Bildung feiner Teilchen von SiOxNy -Glas miteinander reagieren, und eine Schicht der so gebildeten Glasteilchen direkt auf einem Ausgangskörper in einem geschmolzenen Zustand abgeschieden wird, wobei mit Stickstoff dotiertes Siliciumdioxidglas gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine gasförmige Siliciumverbindung, ein Stickstoffhalogenid und ein Sauerstoff lieferndes Gas in ein Hochtemperatur-Reaktionssystem bringt, zur Bildung feiner Teilchen von wasserfreiem SiOxNy -Glas, wobei zur Herstellung von wasserfreiem, mit Stickstoff dotiertem Siliciumdioxidglas ein Überzug der genannten feinen Glasteilchen auf einem Ausgangskörper gebildet wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus feinen Teilchen von wasserfreiem Glas auf dem Ausgangskörper in einem geschmolzenen Zustand gebildet wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus feinen Teilchen von wasserfreiem Glas auf dem Ausgangskörper gebildet und dann in einer Hochtemperaturzone zur Herstellung des mit Stickstoff dotierten Siliciumdioxidglases gesintert wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine gasförmige Siliciumverbindung und eine gasförmige Stickstoffverbindung und gegebenenfalls ein Inertgas durch eine innere Leitung einer Manteldüse und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung durch eine äußere Leitung der Düse zugeführt werden, wobei die einzelnen zugeführten Gase in einem heißen Ofen oder durch eine Plasmaflamme zur Erzeugung feiner Teilchen von SiOxNy -Glas erhitzt werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß entweder eine gasförmige Siliciumverbindung oder eine gasförmige Stickstoffverbindung und gegebenenfalls ein Inertgas durch eine innere Leitung einer Manteldüse, die andere Verbindung und gegebenenfalls ein Inertgas durch eine mittlere oder Zwischenleitung der Düse, und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung durch eine äußere Leitung der Düse zugeführt werden, wobei die einzelnen zugeführten Gase in einem heißen Ofen oder durch eine Plasmaflamme zur Erzeugung feiner Teilchen von SiOxNy -Glas erhitzt werden.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoffdotierung durch Variierung des Verhältnisses von gasförmiger Stickstoffverbindung zu dem sauerstoffhaltigen Gas erreicht wird, während die gasförmige Siliciumverbindung bei konstanter Geschwindigkeit zugeführt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Inertgas, ausgewählt unter Stickstoff und Helium, durch einen Durchlaß zugeführt wird, der sowohl zwischen der Nachschubleitung für die gasförmige Stickstoffverbindung und der Nachschubleitung für die gasförmige Siliciumverbindung, als auch zwischen der Nachschubleitung für die gasförmige Siliciumverbindung und der Nachschubleitung für das sauerstoffhaltige Gas angeordnet ist, um die Bildung eines Reaktionsproduktes am Ausgang des Brenners infolge einer Reaktion zwischen den einzelnen zugeführten Gasen zu verhindern.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 oder 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß von OH-Resten freies Glas hergestellt wird, indem man in einer sauerstofffreien Inertgasatmosphäre oder im Vakuum oder in einer Gasatmosphäre, die Chlor anstelle von Sauerstoff enthält, sintert.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2, 4 bis 6 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen zunächst in einer sauerstofffreien Inertgasatmosphäre oder im Vakuum, oder in einer Gasatmosphäre, die anstelle von Sauerstoff Chlor enthält, und dann in einer Sauerstoffatmosphäre erfolgt, und daß das Sintern in einer sauerstofffreien Inertgasatmosphäre oder im Vakuum, oder in einer Gasatmosphäre erfolgt, die anstelle von Sauerstoff Chlor enthält.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform, welche ihrerseits zur Herstellung einer optischen Faser dient. Insbesondere betrifft die Erfindung eine mit Stickstoff dotierte SiO_2 -Glasvorform.

Im allgemeinen wird für die optische Übertragung eine Glasvorform benötigt, um eine vorherbestimmte Brechungsindex-Verteilung in radialer Richtung des Glasstabes, eine Gleichmäßigkeit in der Konzentration und Zusammensetzung der Bestandteile, einen geringen Gehalt an OH-Resten und Verunreinigungen, umfassend Übergangsmetalle, wie Eisen und Kupfer, und eine hohe Lichtdurchlässigkeit zu erhalten. Eine solche Vorform, wird, wie beschrieben in den japanischen Patentanmeldungen (OPI) Nr. 6428/71, 5788/71, 10055/74 und 10056/74 (der Ausdruck OPI wird nachfolgend für eine veröffentlichte, nicht geprüfte japanische Patentanmeldung verwendet), üblicherweise mittels des MCVD-Verfahrens, des OVPD-Verfahrens oder des VAD-Verfahrens aus mit einem Metalloxid dotiertem Glas auf der Basis von Siliciumdioxid hergestellt, um einen hohen Brechungsindex zu erhalten. Zwar hat das mit dem Metalloxid dotierte Glas auf der Basis von Siliciumdioxid eine hohe Lichtdurchlässigkeit bzw. es gestattet eine hohe Lichtfortpflanzung, jedoch ist das Dotierungsmittel teuer. Wie beispielsweise in den japanischen Patentanmeldungen (OPI) 76538/74 und 87339/75 beschrieben wird, ist es bekannt, daß Oxid-Dotierungsmittel durch Fluor oder Stickstoff ersetzt werden können, um entweder den Brechungsindex von Glas zu erhöhen oder zu erniedrigen, jedoch ist es mit diesem bekannten Verfahren nicht möglich, auf Siliciumdioxid basierendes Glas, das eine vorherbestimmte Menge an Stickstoff-Dotierungsmittel enthält, beständig herzustellen. Einer der Artikel, die über die Änderung des Brechungsindex' von SiO_xN_y -Glas in Abhängigkeit von der Menge an Stickstoff-Dotierungsmittel berichten, ist der von A.K. Gaind und E.W. Hearn verfaßte Artikel "Physicochemische Eigenschaften von chemisch aus der Dampfphase abgeschiedenem Siliciumoxynitrid aus einem $\text{SiH}_4\text{-CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2$ -System", in I. Electrochem., Sa.:

130015/1030

Solid-State Science and Technology, Jan. 1978, Seiten 139-145. Ein Verfahren zur Herstellung von derartigem SiOxNy -Glas ist das chemische Dampfabscheidungsverfahren (CVD), das von A.K. Gaiñd, G.K. Ackermann, V. J. Lucarini und R.L. Bratter in dem Artikel "Oxynitridabscheidungskinetik in einem $\text{SiH}_4\text{-CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2$ -System" beschrieben wird in I. Electrochem. Sa.: Solid-State Science and Technology, April 1977, Seiten 599-606. Jedoch dient dieses Verfahren in erster Linie dem Zweck, einen stabilen Film von SiOxNy auf einem Siliciumplättchen abzuscheiden, und das Verfahren bezweckt eher, einen SiOxNy -Film mit guten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, als diesen schnell zu bilden. Aus diesem Grund ist die Geschwindigkeit, mit der der Film in einer gegebenen Zeitspanne gemäß diesem Verfahren gebildet wird, gering. Das heißt, gemäß diesem Verfahren erhält man einen fehlerlosen Film mit niedrigen Materialkonzentrationen, die bei relativ niedriger Temperatur in ein heterogenes Reaktionssystem zugeführt werden. Im Gegensatz hierzu muß bei der Herstellung einer Glasfaser für die optische Übertragung die Bildungsgeschwindigkeit einer Glasfaser mindestens hundertmal schneller sein als die Geschwindigkeit, mit der der SiOxNy -Film auf dem Siliciumplättchen gebildet wird, da das Glas selbst gegenüber anderen Komponenten eine hervorragende Rolle spielt und das Glas auch in großen Mengen eingesetzt wird. Der Gehalt an -SiOH -Resten sollte in einer Glasfaser für die optische Übertragung auf einem Minimum gehalten werden, da ihre Anwesenheit einen Absorptionsverlust verursacht, insbesondere einen Übertragungsverlust im Bereich langer Wellenlängen, und zwar wegen ihrer Schwingungen. Bei der herkömmlichen Filmherstellungstechnik, die NH_3 als ein Material verwendet, ist die Bildung von restlichen -SiOH -Resten wegen der Anwesenheit von Wasserstoff jedoch unvermeidlich.

Auf der anderen Seite wird in der japanischen Patentanmeldung (OPI) Nr. 134134/79 offenbart, daß ein poröses Glas mit Stickstoff dotiert werden kann, indem man das poröse Glas in Ammoniak einer Wärmebehandlung unterzieht, jedoch ist ein derartiges Verfahren nicht zufriedenstellend, da die Menge an dotiertem Stickstoff außerordentlich hoch ist.

130015/1030

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform zur Verfügung zu stellen, welche sich zur Herstellung einer Glasfaser für die optische Übertragung eignet, welche einen geringen Übertragungsverlust, eine parabolische Verteilung des Brechungsindex' in radialer Richtung zur Erniedrigung der optischen Signalverzerrung und eine erhöhte praktische Festigkeit aufweist. Eine derartige Glasvorform wird hergestellt, indem man Siliciumdioxid mit einem Dotierungsmittel, umfassend Stickstoff allein oder in Kombination mit anderen Dotierungsmitteln in Form eines Oxids, dotiert, oder indem man zusätzlich undotiertes Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid mit Fluor dotiert.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, feine Teilchen von SiOxNy -Glas herzustellen, indem man glasbildende Gase in einer solchen Weise zuführt bzw. zusammenführt, daß eine Si-N-Bildung niedriger chemischer Bindungsstärke gebildet wird.

Eine dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein N-dotiertes SiOxNy -Glas mit einer solchen Geschwindigkeit herzustellen, die wenigstens hundertmal größer ist, als diejenige von herkömmlichen CVD-Verfahren. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man eine homogene Reaktion mit einer hohen Konzentration einer Siliciumverbindung bei hohen Reaktions-temperaturen durchführt und entweder direkt einen transparenten Glasüberzug aus dem sich ergebenden Pulver von SiOxNy bildet, oder das erhaltene SiOxNy -Pulver sintert, um ein transparentes Glasprodukt herzustellen.

Durch die vorliegende Erfindung ist es möglich, ein SiOxNy -Glas mit oder ohne Verwendung von Ammoniak herzustellen, und es werden dabei in grober Skizzierung die folgenden drei alternativen Verfahren umfaßt.

- (1) Bei dem Verfahren, bei welchem feine Teilchen von SiOxNy -Glas unter Verwendung von NH_3 hergestellt und die feinen

Teilchen zur Herstellung eines transparenten Glasproduktes gesintert werden, muß darauf geachtet werden, daß die Menge an Stickstoffdotierungsmittel in der Oberfläche der Glasteilchen verringert wird, damit eine Zusammensetzung erhalten wird, die nahe bei SiO_2 liegt, um somit jegliche restlichen Luftblasen aus den zu sinternden Glasteilchen zu vertreiben.

Gemäß diesem Verfahren werden die Werte von x und y von SiO_xN_y kontrolliert, indem man die Anteile an Stickstoff- und Sauerstoffdotierungsmittel durch Änderung des Verhältnisses von NH_3 zu sauerstoffhaltigem Gas, wie NH_3/CO_2 oder NH_3/NO_2 , variiert, während die Zuführung an Siliciumverbindungen, wie SiCl_4 , SiHCl_3 und SiH_4 (Siliciumhalogenide, organische Siliciumverbindungen und Siliciumhydride) konstant gehalten wird. Bei einer Ausführungsform wird als Heizquelle eine Verbrennungsflamme oder ein heißer Ofen, wie beispielsweise ein elektrischer Ofen, oder eine Plasmaflamme verwendet, in welcher eine zugeführte Gasmischung von einem inerten Gas oder Wasserstoffgas umgeben ist. Wenn als Heizquelle die Verbrennungswärme einer Reaktion zwischen H_2 oder C_mH_n , wie C_3H_8 , und Sauerstoffgas verwendet wird, werden CO_2 und H_2O im Hinblick auf die Siliciumverbindung und NH_3 im Überschuß erzeugt, und der größte Teil der Siliciumverbindung reagiert mit diesen Nebenprodukten unter Bildung von SiO_2 anstelle des mit Stickstoff dotierten, gewünschten SiO_xN_y , und deshalb sind Vorichtsmaßnahmen erforderlich, um die SiO_2 -Bildung zu verhindern.

(2) Bei dem Verfahren, bei welchem SiO_xN_y als transparentes Glas unter Verwendung von NH_3 gebildet und abgeschieden wird, werden eine gasförmige Siliciumverbindung, Ammoniak und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung in eine Verbrennungsflamme geführt, wo die drei Gase unter Bildung feiner Teilchen (oder Ruß) von SiO_xN_y -Glas miteinander reagieren, und eine Schicht des gebildeten Glasrußes wird direkt auf einem Ausgangskörper in einem geschmolzenen Zustand abgeschieden, wobei das mit Stickstoff dotierte Siliciumdioxidglas gebildet wird.

(3) Bei dem Verfahren, bei welchem SiOxNy -Glas ohne die Verwendung von NH_3 hergestellt wird, werden SiCl_4 -Gas, welches mit Sauerstoff unter Bildung von SiO_2 reagiert, und NCl_3 , NOCl , NO_2Cl oder ClN_3 , welche naszierenden Stickstoff erzeugen, als Materialien zur Herstellung von Glas mit einem hohen Brechungsindex verwendet, und NO_x (beispielsweise NO , NO_2 , N_2O , N_2O_5 , etc.), CO_2 oder O_2 , welche bei hohen Temperaturen eine Oxidationswirkung zeigen, werden als oxidierendes Gas eingesetzt. Unter Verwendung dieser Gase wird ein SiOxNy -Glas hergestellt, das im wesentlichen von restlichen SiOH -Resten frei ist. Falls notwendig, können N_2F_2 oder NF_3 als Gase zur Erzeugung von naszierendem Stickstoff eingesetzt werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Heizquelle ist eine Energiequelle, die frei von Wasserstoff ist, wie beispielsweise ein CO_2 -Laser, eine wasserfreie Plasmaflamme oder eine Verbrennungsflamme, die durch Oxidieren von $(\text{CN})_2$, CS_2 oder CCl_4 erhalten wird. Alternativ hierzu kann die Gegenwart von Wasserstoff vermieden werden, indem man die Wärme der Reaktionsmischung indirekt durch die Wand der Siliciumdioxidröhre zufügt. Bei jedem dieser Verfahren wird eine im wesentlichen von SiOH freie Gasmischung erhalten.

In Tabelle 1 unten sind verschiedene Gase aufgezählt, die als Stickstoffquelle dienen. In der Tabelle sind gleichfalls auch die Eigenschaften dieser Gase angegeben.

Tabelle 1

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)	Zustand bei gewöhnlicher Temperatur	Bemerkungen
N_2F_2	-100		farbloses Gas	riecht
NF_2		-125		in reiner Form nicht erhältlich
NF_3	-216,6	-120	farbloses Gas	stabil und nicht explosiv
NCl_3	<-27	≤71	ölartige, gelbe Flüssigkeit	explosiv
ClN_3	-100	-15	farbloses Gas	wenig gefährlich, wenn mit N_2 gemischt
$NOCl$	-64,5	-5,5	gelbrötliches Gas	hochreaktiv
NO_2Cl	-31	5	gelblich bis rötlichbraunes Gas	

Erfindungsgemäß werden die Werte von x und y von SiO_xNy kontrolliert, indem man die Mengen an Stickstoff- und Sauerstoff-dotierungsmittel durch Änderung der Anteile an Si lieferndem Gas ($SiCl_4$), an N lieferndem Gas (NCl_3 , $NOCl$, NO_2Cl , ClN_3 , N_2F_2 , NF_3 , etc.) und an O lieferndem Gas (O_2 , CO_2 , NO_2 , etc.), und insbesondere das Verhältnis von N lieferndem Gas zu O lieferndem Gas ändert.

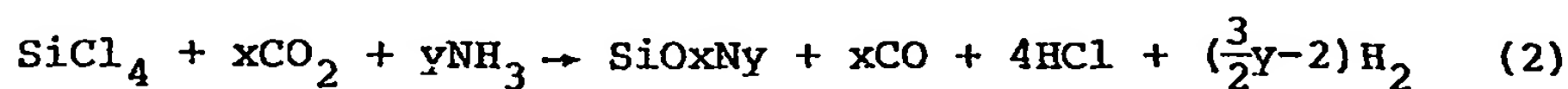
Im Rahmen der Erfindung wird das Mischen und die Umsetzung der Gase mittels einer Verbrennungsflamme durchgeführt, oder indem man man eine Trennungswand aus Siliciumdioxidglas verwendet, wenn das Mischen und die Umsetzung nur innerhalb des Reaktionssystems ablaufen soll. Alternativ hierzu kann die gleiche Aufgabe dadurch gelöst werden, daß man diese Gase in verdünnter Form zuführt. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß einige Gase eine solche Trennungswand oder eine Manteldüse (sheathed nozzle) nicht erforderlich machen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden $SiCl_4$, welches mit Sauerstoffgas unter Bildung von SiO_2 reagiert, oder $SiF_4/SiCl_4$,

$\text{SiCl}_4/\text{COF}_2$, CF_4 , SF_6 oder CCl_2F_2 , welche mit Sauerstoff unter Bildung von mit F dotiertem SiO_2 -Glas reagieren, als Material zur Herstellung von Glas mit einem niedrigen Brechungsindex verwendet, und NO_2 , CO_2 oder O_2 , welche bei hohen Temperaturen eine oxidierende Wirkung haben, werden als oxidierendes Gas eingesetzt. Unter Verwendung dieser Gase erhält man SiO_2 -Glas oder mit F dotiertes SiO_2 -Glas, welche im wesentlichen von restlichen $-\text{SiOH}$ -Resten frei sind. Falls notwendig können N_2F_2 oder NF_3 als Gas zur Erzeugung von naszierendem Fluor eingesetzt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Faser mit sauberer und glatter Oberfläche, welche frei von Ausgangspunkten von "Griffice"-Rissen ist, durch Schmelzspinnen einer Vorform erhalten werden, welche mit SiO_2 überzogen ist, welches mit Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 dotiert ist, und somit einen geringeren Schmelzpunkt und einen kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, als reines SiO_2 . Die Faser hat auch eine hohe Festigkeit, da in der Oberfläche eine Restdruckspannung vorliegt.

Nachfolgend wird ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung einer Glasvorform für die Erzeugung einer optischen Faser beschrieben. Eine Mischung aus einer gasförmigen Siliciumverbindung, wie SiH_4 , SiHCl_3 , SiCl_4 oder SiF_4 (hydrierte Siliciumverbindungen, organische Siliciumverbindungen und Siliciumhalogenide), einem sauerstoffhaltigen Gas, wie CO_2 , NO_x oder O_2 , und einem Gas, wie NH_3 , das naszierenden Stickstoff erzeugt, ergibt unter Erhitzen auf erhöhte Temperaturen gemäß den nachfolgend angegebenen Reaktionsgleichungen SiO_xNy :



Wie bereits oben erwähnt wurde, werden diese SiO_xNy -Verbindungen (SiO zu $\text{SiN}_{\frac{4}{3}}$) im allgemeinen zur Herstellung eines

Schutzfilms in einem Halbleiter verwendet, indem man ein Radiofrequenzplasma im Vakuum (bei niedrigen Temperaturen), oder indem man das CVD-Verfahren anwendet. Gemäß einem Beispiel der Reaktion (1) für das CVD-Verfahren, mit dem eine schnellere Filmbildung erzielt wird, werden verdünnte Materialien verwendet (zum Beispiel H_2 : ~ 110 l/min., NH_3+CO_2 : $\sim 2,3$ l/min., SiH_4 (5 % in H_2): ~ 10 cm³/min., ~ 200 cm³/min., 900-1000°C), und die Reaktionstemperatur liegt nur bei 800 bis 1200°C. Bei einem Beispiel für die Reaktion (2) wird die Erzeugung von Si_3N_4 unter Verwendung von $SiCl_4$ und NH_3 bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1500°C durchgeführt. Bei einem solchen herkömmlichen Verfahren ist es nicht leicht, eine ausreichende Menge an Glas herzustellen, und die Erfordernisse für die Herstellung einer Glasvorform zu erfüllen. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Endprodukte der Reaktionen (1) und (2) in Großmengen gebildet, indem man größere Mengen an gasförmiger Siliciumverbindung und anderen Materialien bei höheren Temperaturen zuführt.

In den Zeichnungen zeigen:

Figuren 1 und 2 zwei erfindungsgemäße Ausführungsformen der Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung;

Figuren 3(a) und 3(b) jeweils einen Querschnitt durch eine Düse, die bei der erfindungsgemäßen Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung verwendet wird;

Fig. 4 das Verfahrensprinzip zur Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung anhand einer erfindungsgemäßen Ausführungsform unter Verwendung des äußeren Dampfphasenabscheidungsverfahrens;

Fig. 5 eine weitere schematische Darstellung der Herstellung von SiO_xNy -Glas durch das äußere Dampfphasenabscheidungsverfahren, wobei einzelne Gase in eine Plasmaflamme zugeführt werden;

Fig. 6 eine schematische Darstellung der Herstellung von SiO_xNy -Glas durch das axiale Dampfphasenabscheidungsverfahren, bei welchem einzelne Gase in eine wasserfreie Flamme,

wie beispielsweise eine $\text{CS}_2\text{-O}_2$ -Flamme, zugeführt werden;
 Fig. 7 eine schematische Darstellung der Herstellung von
 {wasserfreiem} SiOxNy -Glas durch das modifizierte chemi-
 sche Dampfabscheidungsverfahren; und
 Fig. 8 eine schematische Darstellung der Herstellung von {was-
 serfreiem} SiOxNy -Glas durch das chemische Plasmadampf-
 abscheidungsverfahren.

In diesen Figuren sind: 11 und 21 Ausgangskörper; 12 ein Hoch-
 frequenz-Plasmabrenner; 12' ein heißes Gas; 13 und 23 Düsen;
 13' und 23' feine Glasteilchen; 14 und 24 fein zerteiltes
 SiOxNy -Glas; 22 ein heißer Ofen; 31, 32 und 33 Düsengasauslässe;
 34 und 35 Düsengasauslässe für einen Gasmantel; 41 eine SiO_2 -
 Röhre; 42 ein Hochfrequenz-Plasmabrenner; 43 eine Düse; 44
 ein mit Stickstoff dotiertes Siliciumdioxidglas; 51 und 61
 Ausgangskörper; 71 und 81 Siliciumdioxidglasröhren als Ausgangs-
 körper; 52 und 82' Plasmaflammen; 62 eine Verbrennungsflamme;
 72 eine Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme; 53, 63, 75, 76, 77, 85,
 86 und 87 Zuführungsleitungen für Ausgangsgase; 54, 65, 73 und
 83 feine SiOxNy -Glasteilchen; und 55, 66, 74 und 84 jeweils ab-
 geschiedenes Glas.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand der beigefüg-
 ten Zeichnungen näher erläutert, jedoch ist die Erfindung nicht
 auf die in den Figuren dargestellten Ausführungsformen beschränkt.

- (1) Verfahren zur Herstellung eines transparenten Glases,
 indem man feine SiOxNy -Glasteilchen unter Verwendung
 von NH_3 als Ausgangsgas erzeugt, und diese Teilchen dann
 sintert:

Die Figur 1 erläutert eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen
 Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung. Eine
 dünnwandige Siliciumdioxidröhre (welche durch einen eingefügten
 Graphitstab verstärkt sein kann) wird als Ausgangskörper, wie
 dargestellt, hin und her bewegt*, und eine heiße Plasmaflamme
 12' eines Inertgases, wie Ar oder N_2 , welche von einem Hoch-

oder gedreht

frequenz-Plasmabrenner 12 erzeugt wird, wird gegen die Röhre 11 geblasen. Gleichzeitig mit dem Blasen des heißen Inertgases werden drei Gase, das heißt eine gasförmige Siliciumverbindung, wie SiH_4 , NH_3 und ein sauerstoffhaltiges Gas durch eine Düse 13, die nachfolgend beschrieben wird, zugeführt, und die Mischung der drei Gase wird mit dem genannten heißen Inertgas 12' zur Erzeugung von SiOxNy 13' erhitzt. Wie in Fig. 1 dargestellt, wird ein Überzug von fein zerteiltem SiOxNy -Glas 14 auf dem Ausgangskörper 11 gebildet.

In Fig. 2 ist eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform zur Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung dargestellt. Ein Ausgangskörper 21 wird gedreht oder hin und her bewegt, während die durch eine Düse 23 zugeführten glasbildenden Gase in einem heißen Ofen 22, wie beispielsweise einem elektrischen Ofen (unter Verwendung von Platindraht) erhitzt werden. Wie nachfolgend beschrieben werden wird, ist der Aufbau der Düse 23 derart gestaltet, daß ein Inertgas, wie Helium oder Stickstoff, durch eine äußere koaxiale Rohrleitung zugeführt wird, um eine Trennung zwischen der Luft und den durch die inneren Rohrleitungen zugeführten Gase zu bewirken. Als Ergebnis der Hochtemperaturreaktion wird ein Überzug von SiOxNy 23' auf dem Ausgangskörper in Form eines feinteiligen Glasproduktes 24 gebildet.

Die Figur 3(a) zeigt einen Querschnitt durch eine Düse, die bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung eingesetzt wird. Bei einer erfindungsgemäßen Reaktionsart, bei welcher hohe Konzentrationen an Gasen bei hohen Temperaturen zugeführt werden, beispielsweise bei einer Reaktion unter solchen Bedingungen, daß SiH_4 und eine Mischung von NH_3 und CO_2 mit Geschwindigkeiten von $100 \text{ cm}^3/\text{min.}$ bzw. weniger als 10 l/min. bei Temperaturen von 1000 bis 1500°C , oder bei einer Reaktion unter solchen Bedingungen, daß SiCl_4 und eine Mischung von NH_3 und CO_2 mit Geschwindigkeiten von weniger als $100 \text{ cm}^3/\text{min.}$ bzw. weniger als 10 l/min. bei Temperaturen von 1100 bis 1700°C

zugeführt werden, werden die einzelnen Gase vorzugsweise voneinander getrennt gehalten, bevor sie in das Reaktionssystem eintreten. Die in Fig. 3(a) dargestellte Düse umfaßt koaxiale Rohrleitungen 31, 32 und 33, durch welche getrennte Gase zugeführt werden. Beispiele für Kombinationen von Gasen, die durch diese drei Rohrleitungen zugeführt werden, umfassen die Kombination einer Mischung aus NH_3 , H_2 und einem Inertgas (zuzuführen durch Rohrleitung 31), eine Mischung einer gasförmigen Siliciumverbindung, H_2 und ein Inertgas (zuzuführen durch Rohrleitung 32) und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuführen durch Rohrleitung 33), und auch die Kombination einer Mischung einer gasförmigen Siliciumverbindung, H_2 und einem Inertgas (zuzuführen durch Rohrleitung 31), einer Mischung von NH_3 , H_2 und einem Inertgas (zuzuführen durch Rohrleitung 32), und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuführen durch Rohrleitung 33). Eine andere mögliche Kombination umfaßt eine Mischung von NH_3 , einer gasförmigen Siliciumverbindung, H_2 und einem Inertgas (zuzuführen durch Rohrleitung 31) und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuführen durch Rohrleitung 33). Bei der zuletzt erwähnten Kombination wird die Rohrleitung 32 aus der Düse weggelassen. Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß das sauerstoffhaltige Gas durch eine äußere Rohrleitung zugeführt werden sollte, um eine Si-N-Bindung bis zu einem gewissen Ausmaß auszubilden, bevor eine Si-O-Bindung erzeugt wird. Wenn die Umstände die Verwendung einer komplex konstruierten Düse erlauben, können die oben erwähnten Gase (diejenigen, die durch die zuerst erwähnte zentrale Rohrleitung zugeführt werden, als nächstes diejenigen, die durch die mittlere bzw. Zwischenrohrleitung zugeführt werden, und dann diejenigen, die durch die zuletzt erwähnte äußere Rohrleitung zugeführt werden), in Anteilen, anstelle gleichzeitig, zugeführt werden. In diesem Fall kann ein sauerstoffhaltiges Gas durch die mittlere Rohrleitung zugeführt werden.

Fig. 3(b) zeigt einen Querschnitt durch eine Düse, die bei einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform der Herstellung einer Glasvorform für die optische Übertragung eingesetzt wird.

Hierbei können Gase mit verschiedenen Eigenschaften direkt am Auslaßende der Düse miteinander gemischt werden und miteinander reagieren zur Erzeugung von feinen Glasteilchen, welche sich an der Spitze der Düse absetzen und den Gasfluß verringern. Dies kann auf wirksame Weise mit einer Rohrleitung für einen Gasmantel 34, der zwischen den Rohrleitungen 31 und 32 von Fig. 3(a), und auch durch eine Rohrleitung 35, die dem gleichen Zweck dient, und zwischen den Rohrleitungen 32 und 33 angeordnet ist, verhindert werden. Beispiele für wirksame Mantelgase sind solche hoher thermischer Leitfähigkeit, wie beispielsweise Helium und Wasserstoff, die eine gleichmäßige Temperaturverteilung für die in dem Reaktionssystem nachfolgend zu mischenden Gase erzeugen. Um die Änderung des Brechungsindex' durch die Änderung der Menge an Stickstoffdotierungsmittel zu bewirken (je mehr Stickstoffdotierungsmittel verwendet wird, desto höher ist der Brechungsindex von SiO_xN_y), wird eine gasförmige Siliciumverbindung mit einer Geschwindigkeit zugeführt, die durch die gewünschte Glasbildungsgeschwindigkeit festgelegt wird, während das Verhältnis einer Mischung von NH_3 und sauerstoffhaltigem Gas zu der gasförmigen Siliciumverbindung konstant gehalten und das Verhältnis von NH_3 zu dem sauerstoffhaltigen Gas variiert wird. Dieses Verfahren ist insofern vorteilhaft, als es eine gleichmäßige Dotierung von SiO_xN_y erlaubt.

Die obige Beschreibung der Fig. 1 basiert auf der Herstellung einer Glasvorform durch das OVPO-Verfahren, es ist jedoch offensichtlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch bei dem MCVD-Verfahren oder dem VAD-Verfahren angewandt werden kann. Falls notwendig, kann der Überzug aus fein zerteiltem SiO_xN_y -Glas, welcher durch das erfindungsgemäße Verfahren auf einem Ausgangskörper abgeschieden worden ist, mit einem Überzug aus fein zerteiltem SiO_2 -Glas mit oder ohne Fluor-Dotierungsmittel überzogen werden. Zu diesem Zweck kann die Reaktion bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt werden, wobei das Ventil der NH_3 -Zuführungsleitung geschlossen, oder wobei ein fluorhaltiges Gas durch die NH_3 -Zuführungsleitung oder die Zuführungsleitung für die gasförmige Siliciumverbindung zugeführt wird.

130015/1030

Das erfindungsgemäß erhaltene SiOxNy-Pulver wird dann bei etwa 1450°C gesintert, das heißt in der Nähe der Sintertemperatur für nichtdotiertes SiO₂-Glas. Das Sinterverfahren unterscheidet sich von dem Sinterverfahren von B₂O₃-, P₂O₅- oder GeO₂-dotiertem Glas, welches mittels des herkömmlichen MCVD-Verfahrens, OVPD-Verfahrens oder VAD-Verfahrens hergestellt worden ist, dadurch, daß es in einer sauerstofffreien, inerten Gasatmosphäre oder im Vakuum, oder in einer Gasatmosphäre durchgeführt werden muß, die elementares Chlor, wie Cl₂, NCl₃, ClN₃, HCl, etc., anstelle von Sauerstoff enthält, beispielsweise eine Gasatmosphäre von Ar + Cl₂, He + HCl, He + Cl₂, etc.. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Temperatur, die in der Nähe der Sintertemperatur liegt, zu einer Oxidation des Stickstoffs führt. Die einzelnen feinen SiOxNy-Glasteilchen werden vorzugsweise durch eine Zusammensetzung umgeben, die nur mit einer geringen Menge Stickstoff dotiert ist und damit nahe bei der Zusammensetzung von SiO₂ liegt, da dies die Erzeugung eines gesinterten Produktes ermöglicht, das vollständig frei von Gasblasen ist. Um ein derartiges gewünschtes Produkt zu erhalten, werden feine SiOxNy-Teilchen nach und nach auf eine Temperatur erhitzt, die geringer ist als der Sinterpunkt, und zwar entweder im Vakuum oder in einem sauerstofffreien Inertgas oder Chlorgas, und anschließend werden die Teilchen in einem trockenen Sauerstoffgas gehalten, um die Zusammensetzung des Oberflächenbereichs der Teilchen auf eine Zusammensetzung zu bringen, die nahe bei derjenigen von SiO₂ ist, gefolgt vom Sintern in der oben beschriebenen Atmosphäre. Ein wirksames Verfahren für derartiges Sintern ist in dem herkömmlichen "Zonen-Sinter"-Verfahren zu sehen. Auf diesem Wege erhält man eine gesinterte, transparente Glasvorform, in welcher der Gehalt an Stickstoffdotierungsmittel zur Erzeugung eines höheren Brechungsindex' mit abnehmendem Abstand vom Zentrum zunimmt, und wobei eine äußere Schicht mit geringem Brechungsindex aus reinem nichtdotiertem Siliciumdioxid oder aus reinem, mit F dotiertem Siliciumdioxid vorliegt. Die nach dem in Fig. 1 erläuterten Verfahren erhaltene gesinterte Vorform wird dann von dem Ausgangskörper befreit, und

ihre innere Oberfläche wird durch Ausbohren, Laserbehandlung, Flammbehandlung, Waschen in Fluorwasserstoffsäure oder durch andere herkömmliche Verfahren glatt und klar gemacht, um ein zylindrisches Glasprodukt zu erhalten, welches gegebenenfalls in eine Glasdrehbank eingespannt und unter Erhitzen ausgezogen wird, um den hohlen Zylinderteil zum Kollabieren zu bringen und einen Vorformstab zu erhalten. Der erhaltene Vorformzylinder oder -stab wird einer Oberflächenbehandlung unterworfen, um eine glatte und klare äußere Oberfläche zu erzeugen, und dann in einen Hochfrequenzinduktionsheizofen, elektrischen Ofen oder Flammenofen gebracht, wo er dann zu einer Faser schmelzgesponnen wird. Bevor die Faser mit einer Spule oder Winde oder irgendeinem anderen Träger in Berührung kommt, wird sie mit einem gebrannten Überzug eines wärmehärtenden Harzes, einem Metallüberzug oder einem anorganischen Überzug als Grundierung überzogen, um eine starke Faser für optische Übertragungszwecke zu erhalten, die dann noch mit einem zweiten Überzug ummantelt wird.

Auf im nachfolgenden beschriebene Weise wurde ein Versuch zur Herstellung einer Glasfaser für optische Übertragungszwecke unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt. Die nachfolgend angegebenen glasbildenden Gase wurden durch eine Siliciumdioxiddüse mit koaxialen, in Fig. 3(b) dargestellten Rohrleitungen und einem Außendurchmesser von 30 mm zugeführt; NH_3 wurde durch eine Rohrleitung 31 mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min., Helium durch eine Rohrleitung 34 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min., SiH_4 und Helium durch eine Rohrleitung 32 mit Geschwindigkeiten von 0,1 l/min. bzw. 1,9 l/min., Helium durch eine Rohrleitung 35 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min., und CO_2 durch eine Rohrleitung 33 mit einer Geschwindigkeit von 7 l/min. zugeführt. Um die Düse herum war eine Siliciumnitridrohrleitung angeordnet als Durchlaß, durch welchen eine Mischung von Helium und Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 20 l/min. zugeführt wurde. Ein Platindraht wurde um die Siliciumnitridrohrleitung herumgewickelt und ein elektrischer Strom zur Aufheizung der Düsenanordnung durch

den Draht geschickt. Die Temperatur der Düseneinheit betrug 1200°C , sofern kein Gas zugeführt wurde. Unter diesen Bedingungen wurden feine Glasteilchen gebildet, auf 1000°C im Vakuum erhitzt, bei dieser Temperatur 3 Stunden in einer Kohlendioxidatmosphäre gehalten und anschließend auf eine Temperatur von 1450°C erhitzt, um eine mit Stickstoff dotierte Glaszusammensetzung zu erzeugen mit einem Brechungsindex von etwa 1,480. Dann wurde die Zuführung von NH_3 nach und nach durch Helium ersetzt, um feine Glasteilchen herzustellen und zu sintern. Die Menge an Stickstoffdotierungsmittel wurde immer geringer, bis der letzte Brechungsindex des Glases bei 1,459 lag. Zur Herstellung eines Glasproduktes gemäß dem in Fig. 1 erläuterten Verfahren unter Verwendung einer Siliciumdioxiddüse der in Fig. 3(a) dargestellten Art wurde ein weiterer Versuch unternommen, wobei NH_3 durch eine Rohrleitung 31 mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min., SiCl_4 und Helium durch eine Rohrleitung 32 mit Geschwindigkeiten von 0,1 l/min. bzw. 1,9 l/min., und Sauerstoff durch eine Rohrleitung 33 mit einer Geschwindigkeit von 3,5 l/min. zugeführt und die Gase in einem heißen Gas, erhalten von einem Hochfrequenzplasma (3,5 MHz), miteinander gemischt wurden. Nach dem Sintern erhielt man ein transparentes Glasprodukt, welches einen Brechungsindex von 1,475 hatte, welcher ausreichend höher war als derjenige von SiO_2 .

(2) Verfahren zur direkten Herstellung eines geschmolzenen SiO_xNy -Glases unter Verwendung von NH_3 als Ausgangsgas:

Eine Ausführungsform dieses Verfahrens, bei welchem eine für die optische Übertragung geeignete Glasvorform nach dem OVPD-Verfahren hergestellt wird, wird nachfolgend im Hinblick auf Fig. 4 näher erläutert, welche schematisch das Verfahrensprinzip dieser Methode wiedergibt. Eine dünnwandige Siliciumdioxidröhre 41 wird als Ausgangskörper gedreht und entlang ihrer Längsachse unter einem Hochfrequenz-Plasmabrenner 42 hin und her bewegt, welcher eine heiße Plasmaflamme von Inertgas, wie Helium oder Argon, erzeugt, welche gegen die äußere

Wandung der Röhre 41 geblasen wird. Falls notwendig, kann die Röhre durch Einfügen eines Graphitstabes verstärkt werden. Durch eine Düse 43, die auf die Röhre 41 gerichtet ist, wird ein Strahl einer gasförmigen Siliciumverbindung, wie Monosilan, Trichlorsilan, Siliciumtetrachlorid oder Siliciumtetrafluorid, Ammoniak und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung, wie Kohlendioxid oder Stickstoffoxid, zugeführt und eine Mischung dieser Gase wird in der Plasmaflamme zur Erzeugung des SiOxNy -Glasrußes erhitzt, welcher dann direkt als eine geschmolzene Schicht auf der äußeren Oberfläche der Röhre 41 abgeschieden wird. Demzufolge wird auf der Außenwand der Röhre 41 ein transparentes, mit Stickstoff dotiertes Siliciumdioxidglas (SiOxNy) aufgebaut. In diesem Fall wird vorzugsweise ein Inertgas, wie Helium oder Stickstoff, von einem äußeren Bereich der Düse 43 zugeführt, so daß es die oben erwähnten Gase umfaßt bzw. einschließt, und so für eine Trennung von der umgebenden Luft sorgt. Um den Brechungsindex des mit Stickstoff dotierten Siliciumdioxidglases 44 durch Änderung der Menge an Stickstoffdotierungsmittel zu bewirken, wird die gasförmige Siliciumverbindung mit einer Geschwindigkeit zugeführt, die durch die gewünschte Glasbildungsgeschwindigkeit bestimmt wird, während das Verhältnis der Zuführung (für eine gegebene Zeitspanne) einer Mischung von Ammoniak und Sauerstoff und/oder gasförmiger Sauerstoffverbindung zu der Zuführung der gasförmigen Siliciumverbindung konstant gehalten und das Verhältnis der Zuführung (pro gegebene Zeitspanne) von Ammoniak zu der Zuführung von Sauerstoff und/oder gasförmiger Sauerstoffverbindung variiert wird. Dieses Verfahren ist insofern vorteilhaft, als eine gleichmäßige Dotierung mit Stickstoff möglich ist. Bei dieser Ausführungsform werden sämtliche zugeführten Gase mit einer Plasmaflamme eines Inertgases erhitzt, wobei man anstatt dessen die durch die Düse 43 zugeführten Gase direkt mit einem elektrischen Ofen (unter Verwendung eines Platindrahts), der um die Düse herum angeordnet ist, erhitzen kann. Anstelle des Drehens und Hin- und Herbewegens der Siliciumdioxidröhre 41 entlang ihrer Längsachse, kann man auch die Düse 43 um eine fixierte Siliciumdioxidröhre 41 herum und entlang ihrer Längsachse hin und her bewegen.

30015/1030

Bei einer Reaktion der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Art, bei welcher hohe Konzentrationen an Gasen bei hohen Temperaturen zugeführt werden, beispielsweise bei einer Reaktion unter solchen Bedingungen, daß Monosilan und eine Mischung von Ammoniak und Kohlendioxid mit Geschwindigkeiten von 0,1 l/min. bzw. weniger als 10 l/min. bei Temperaturen zwischen 1000 und 1500°C, oder unter solchen Bedingungen, daß Siliciumtetrachlorid und eine Mischung von Ammoniak und Kohlendioxid mit Geschwindigkeiten von weniger als 0,1 l/min. bzw. weniger als 10 l/min. bei Temperaturen zwischen 1100 und 1700°C zugeführt werden, werden die einzelnen Gase vorzugsweise voneinander getrennt gehalten, wenn sie aus der Düse 43 ausgestoßen werden. Es ist wichtig, daß die Bindung zwischen Silicium und Stickstoff bis zu einem gewissen Ausmaß begünstigt wird, bevor eine Silicium-Sauerstoff-Bindung gebildet wird, und dies wird dadurch erreicht, daß man den Sauerstoff und/oder die gasförmige Sauerstoffverbindung von dem äußeren Bereich bzw. äußeren Umfang der Düse 43 her zuführt. Zu diesem Zweck wird eine Düse 43 verwendet, die zwei koaxiale Rohrleitungen umfaßt, und eine Mischung von einer gasförmigen Siliciumverbindung und Ammoniak, welche gegebenenfalls mit Wasserstoff und/oder einem Inertgas kombiniert ist, wird durch die innere Rohrleitung und Sauerstoff und/oder eine gasförmige Sauerstoffverbindung durch die äußere Rohrleitung zugeführt. Alternativ hierzu kann die Düse drei koaxiale Rohrleitungen umfassen, wobei Sauerstoff und/oder die gasförmige Sauerstoffverbindung durch die äußere Rohrleitung und die gasförmige Siliciumverbindung und Ammoniak getrennt durch die beiden inneren Rohrleitungen zugeführt werden. Falls notwendig, kann die gasförmige Siliciumverbindung und Ammoniak mit Wasserstoff und/oder einem Inertgas gemischt werden. Um diese Gase daran zu hindern, miteinander zu reagieren, und um zu verhindern, daß das Reaktionsprodukt an der Spitze der Düse 43 abgesetzt wird, was zu einer Verringerung des Gasflusses führen würde, kann zu dem oben genannten Düsentyp zusätzlich eine weitere koaxiale Rohrleitung hinzugefügt werden, so daß ein Gas mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit, wie beispielsweise ein Inertgas wie Helium oder

Wasserstoff, zwischen den Auslässen für die Mischung aus gasförmiger Siliciumverbindung und Ammoniak und für den Sauerstoff und/oder die gasförmige Sauerstoffverbindung zugeführt wird. Im Falle der zuletzt beschriebenen Düsenart können zwei weitere koaxiale Rohrleitungen hinzugefügt werden, so daß das oben beschriebene Abschirmgas sowohl zwischen den Auslässen für die gasförmige Siliciumverbindung und für Ammoniak als auch zwischen den Auslässen für Ammoniak und/oder der gasförmigen Sauerstoffverbindung zugeführt werden kann. Der Vorteil der Verwendung von Helium oder Wasserstoff, die eine hohe thermische Leitfähigkeit aufweisen, besteht darin, daß man eine gleichförmige Temperaturverteilung für die Gase erhält, wenn sie in dem Reaktionssystem gemischt werden, und damit die gewünschte gleichmäßige Reaktion herbeigeführt wird.

Das erhaltene, mit Stickstoff dotierte Siliciumdioxidglas 44 wird dann von der Siliciumdioxidröhre 41 befreit und seine Innen- und auch seine Außenoberfläche werden mittels bekannter Verfahren glatt und klar gemacht, bis ein perfekter Zylinder erhalten wird. Es wird dann in eine Glasdrehbank eingespannt und unter Erhitzen ausgezogen, so daß der hohle Teil der Röhre kollabiert und man einen Vorformstab erhält. Auf dem Stab wird ein Überzug aus Siliciumdioxidglas, welches mit Titandioxid, Aluminiumoxid oder Zirconoxid dotiert ist, mittels dem OVPD-Verfahren aufgetragen, um eine überzogene, optische Faserform zu erhalten.

Alternativ hierzu kann ein Überzug aus Siliciumdioxidglas, welches ein Fluordotierungsmittel enthält oder nicht, direkt in einem geschmolzenen Zustand auf dem mit Stickstoff dotierten Siliciumdioxidglas 44 abgeschieden werden, welches auf der äußeren Oberfläche der Röhre 41 ausgebildet worden ist. Dies wird auf einfache Weise dadurch erreicht, daß man den Ammoniak durch eine gasförmige Fluorverbindung ersetzt, die mit einer gegebenen Geschwindigkeit zugeführt wird, und indem man diese mit dem Siliciumdioxidglas 44 bei einer geeigneten Temperatur reagieren läßt. Die erhaltene Vorform wird von der Siliciumdioxidröhre 41 befreit, ihre innere und auch ihre äußere Ober-

fläche werden glatt und klar gemacht, um einen perfekten Zylinder zu erhalten, und dieser wird dann unter Erhitzen ausgezogen, damit der hohle Teil der Röhre kollabiert und man eine beschichtete optische Faservorform erhält.

Die auf diese Weise erhaltene Vorform wird dann einer geeigneten Oberflächenbehandlung unterzogen, zu einer Faser versponnen und mit einem Grundierungsüberzug überzogen, um eine starke Faser für optische Übertragungszwecke zu erhalten, die dann noch mit einem zweiten Überzug ummantelt wird. Die Erläuterung dieser Ausführungsform bezieht sich auf das OVPD-Verfahren, es ist jedoch offensichtlich, daß die vorliegende Erfindung auch die Anwendung des MCVD-Verfahrens und des VAD-Verfahrens gestattet.

Um die Vorteilhaftigkeit der vorliegenden Erfindung zu zeigen, wurden zwei Versuche durchgeführt, bei welchen Glasvorformen für optische Übertragungszwecke mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurden. Bei einem Versuch wurde eine Siliciumdioxiddüse mit drei coaxialen Zuleitungen verwendet, um Ammoniak, eine Mischung von Siliciumtetrachlorid und Helium und Sauerstoff zuzuführen. Ammoniak wurde durch eine innere Zuführungsleitung mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min., Siliciumtetrachlorid und Helium wurden durch eine dazwischen angeordnete Zuleitung mit Geschwindigkeiten von 0,1 l/min. und 1,9 l/min., und Sauerstoff wurde durch eine äußere Zuleitung mit einer Geschwindigkeit von 3,5 l/min. zugeführt. Die Gase wurden in ein heißes Gas eines Hochfrequenzplasmas (3,5 MHz) geführt, wo sie miteinander umgesetzt wurden, um ein transparentes, mit Stickstoff dotiertes Siliciumdioxidglas zu erhalten. Das Glas hatte einen Brechungsindex von 1,470, welcher ausreichend höher ist, als derjenige von reinem Siliciumdioxidglas.

Bei dem anderen Versuch wurde eine Siliciumdioxiddüse mit fünf Zuleitungen verwendet, um die nachfolgend angegebenen Gase zuzuführen. Ammoniak wurde durch die innerste Rohrleitung mit einer Geschwindigkeit von 3 l/min., Helium durch die der inner-

sten Röhre am nächsten liegenden Röhre mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min., Monosilan und Helium durch die nächst darüber liegende Rohrleitung mit Geschwindigkeiten von 0,1 l und 1,9 l/min., Helium durch die darüber liegende Rohrleitung mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min., und Kohlendioxid durch die äußerste Rohrleitung mit einer Geschwindigkeit von 7 l/min. zugeführt. Eine Mischung von Helium und Stickstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von 20 l/min. durch den Zwischenraum zwischen der Düse und einer Siliciumnitridröhre, welche koaxial die Düse umgab, zugeführt. Ein Platindraht war um die Siliciumnitridröhre herumgewickelt, um die Düsenanordnung so aufzuheizen, daß die Temperatur 1400°C betrug, wenn kein Gas zugeführt wurde. Der erhaltene SiOxNy-Glasruß wurde als eine Schicht von transparentem Glas auf der äußeren Oberfläche einer Graphitröhre mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm aufgebaut. Im Laufe des Schichtaufbaus wurde die Zuführung von Ammoniak nach und nach durch Helium ersetzt. Dann wurde der Graphitstab ausgebrannt und die innere Oberfläche der Röhre in Fluorwasserstoffsäure gewaschen, um eine zylindrische, mit Stickstoff dotierte Siliciumdioxidglasvorform zu erhalten, welche dann in eine Glasdrehbank eingespannt und einer Plasmaflamme ausgesetzt wurde, um die Außenwandung zu erweichen. Beim Ziehen kollabierte der hohle Teil der Röhre, und man erhielt eine stabförmige, optische Faservorform mit einem Durchmesser von 10 mm. Der Kern der Vorform hatte einen Brechungsindex von 1,478, und die Außenschicht hatte einen Brechungsindex von 1,459.

Durch die vorangegangene Beschreibung wird deutlich, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren ein geschmolzener Film von SiOxNy-Glasruß direkt auf einem Ausgangskörper gebildet wird und sich eine Sinterungsstufe, die bei herkömmlichen Verfahren zur Herstellung eines transparenten Glases benötigt wird, erübrigt. Dadurch ist es auch nicht mehr notwendig, die Si-N-Bindung durch die Si-O-Bindung während der Sinterungsstufe zu ersetzen, und folglich wird ein Entweichen von bereits dotiertem Stickstoff auf ein Minimum herabgedrückt und der Brechungs-

index des mit Stickstoff dotierten Siliciumdioxidglases kann hoch gehalten werden.

(3) Verfahren zur Herstellung von SiOxNy -Glas ohne die Verwendung von NH_3 :

Die Fig. 1 erläutert eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Herstellung einer Glasvorform für optische Übertragungszwecke. Eine dünnwandige Siliciumdioxidröhre 11 (welche durch einen eingeführten Graphitstab verstärkt sein kann) wird als Ausgangskörper, wie dargestellt, gedreht oder hin und her bewegt, und eine heiße Plasmaflamme 12' von Inertgas, wie Ar oder N_2 , welche von einem Hochfrequenz-Plasmabrenner 12 erzeugt wird, wird gegen die Röhre 11 geblasen. Während das heiße Inertgas gegen die Röhre 11 geblasen wird, werden drei Gase, das heißt eine gasförmige Siliciumverbindung SiH_4 , ein Stickstoff lieferndes Gas und ein sauerstoffhaltiges Gas, durch eine Düse 13, welche in den Figuren 3(a) und 3(b) dargestellt ist, zugeführt, und die Mischung der drei Gase wird mit dem genannten heißen Inertgas 12 erhitzt, um SiOxNy 13' herzustellen. In Fig. 1 wird auf dem Ausgangskörper ein Überzug von fein zerteiltem SiOxNy -Glas 14 gebildet.

Die Fig. 3(a) ist ein Querschnitt durch die Spitze einer Düse, die bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Herstellung einer Glasvorform für optische Übertragungszwecke verwendet wird. Bei einer im Rahmen der vorliegenden Erfindung angewandten Art von Reaktion, bei welcher hohe Konzentrationen an Gasen bei hohen Temperaturen zugeführt werden, beispielsweise bei einer Reaktion unter solchen Bedingungen, daß SiCl_4 und eine Mischung von ClN_3 und CO_2 (jeweils verdünnt mit einem Inertgas) mit Geschwindigkeiten von weniger als $100 \text{ cm}^3/\text{min.}$ bzw. weniger als $1000 \text{ cm}^3/\text{min.}$ bei Temperaturen von 1150 bis 1800°C zugeführt werden, müssen die einzelnen Gase voneinander getrennt gehalten werden, bevor sie das Reaktionssystem betreten, insbesondere deshalb, da das Stickstoffhalogenidgas hochexplosiv ist. Die in Fig. 3(a) dargestellte Düse umfaßt koaxiale Zulei-

tungen 31, 32 und 33, durch welche die getrennten Gase zugeführt werden. Beispiele für Kombinationen von Gasen, die durch die drei Zuleitungen zugeführt werden, umfassen die Kombination aus einer Mischung von Stickstoffhalogenid und einem inerten Gas (zuzuleiten durch Leitung 31), einer Mischung aus einer gasförmigen Siliciumverbindung SiCl_4 , H_2 und einem Inertgas (zuzuführen durch Leitung 32), und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuleiten durch Leitung 33) als auch eine Kombination aus einer Mischung einer gasförmigen Siliciumverbindung SiCl_4 und einem inerten Gas (zuzuleiten durch Leitung 31), einer Mischung aus Stickstoffhalogenid und einem inerten Gas (zuzuleiten durch Leitung 32) und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuleiten durch Leitung 33). Eine andere mögliche Kombination umfaßt eine Mischung aus einem Stickstoffhalogenid, einer gasförmigen Siliciumverbindung und einem Inertgas (zuzuleiten durch Leitung 31) und einem sauerstoffhaltigen Gas (zuzuleiten durch Leitung 33). Bei der zuletzt genannten Kombination wird die Zuleitung 32 aus der Düse weggelassen. Es soll hier nochmals unterstrichen werden, daß das sauerstoffhaltige Gas von einer äußeren Zuleitung zugeleitet werden soll, um die Bildung einer Si-N-Bindung bis zu einem gewissen Ausmaß zu fördern, bevor die Bildung einer Si-O-Bindung erfolgt. Wenn die Umstände die Verwendung einer Düse komplexer Bauart gestatten, können die oben erwähnten Gase (zunächst diejenigen, die durch die erwähnte zentrale Röhre zugeleitet werden, als nächstes diejenigen, die durch die dazwischen angeordnete Zuleitung zugeführt werden, und dann diejenigen, die durch die zuletzt genannte äußere Zuleitung zugeführt werden), in Anteilen anstatt gleichzeitig zugeführt werden. In diesem Fall kann ein sauerstoffhaltiges Gas durch die zentrale bzw. mittlere Zuleitung zugeführt werden.

Fig. 3(b) zeigt einen Querschnitt durch die Spitze einer Düse, die bei einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform zur Herstellung einer Glasvorform für optische Übertragungszwecke verwendet wird. Gase mit verschiedenen Eigenschaften können direkt an dem Auslaßende der Düse miteinander gemischt werden und miteinander reagieren und dabei feine Glasteilchen bilden,

die sich auf der Spitze der Düse absetzen und damit den Gasfluß verringern. Das Vermischen der einzelnen Gase direkt an dem Auslaßende der Düse kann wirksam verhindert werden durch eine Zuleitung für einen Gasmantel 34, welcher, wie das in Fig. 3(b) dargestellt ist, zwischen den Zuleitungen 31 und 32 der Fig. 3(a) und auch als Zuleitung 35 aus dem gleichen Zweck zwischen den Zuleitungen 32 und 33 angeordnet ist. Beispiele für wirksame Mantelgase sind solche mit hoher thermischer Leitfähigkeit wie zum Beispiel Helium, welche für eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Gasen sorgen, die anschließend in dem Reaktionssystem gemischt werden. Zur Änderung des Brechungsindex durch Änderung der Menge an Stickstoffdotierung (je mehr Stickstoffdotierungsmittel verwendet wird, desto höher der Brechungsindex des SiOxNy), wird eine gasförmige Siliciumverbindung mit einer Geschwindigkeit, die durch die gewünschte Glasbildungsgeschwindigkeit bestimmt wird, zugeführt, während das Verhältnis einer Mischung von Stickstoffhalogenid und sauerstoffhaltigem Gas zu der gasförmigen Siliciumverbindung konstant gehalten und das Verhältnis von Stickstoffhalogenid zu sauerstoffhaltigem Gas variiert wird. Ein solches Verfahren ist insofern vorteilhaft, als es eine gleichmäßige Dotierung des SiOxNy gestattet.

Die Fig. 5 erläutert eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Herstellung einer Glasvorform für optische Übertragungszwecke. Eine dünnwandige Siliciumdioxidröhre 51 (welche durch einen eingeführten Graphitstab verstärkt sein kann) wird als Ausgangskörper gedreht und hin und her bewegt, wie dargestellt, und einer heißen Plasmaflamme von Inertgas, wie Ar oder He, welche durch einen Hochfrequenz-Plasmabrenner 52 erzeugt wird, werden eine gasförmige Siliciumverbindung SiCl_4 , ein Stickstoff lieferndes Gas und ein sauerstoffhaltiges Gas zugeführt. Die erhaltene Gas Mischung wird mit dem heißen Gas erhitzt, und man erhält feine SiOxNy -Glasteilchen 54, welche geschmolzen werden, so daß man einen Glasfilm 55 auf dem Ausgangskörper erhält.

Die Fig. 6 erläutert noch eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform zur Herstellung einer Glasvorform für optische Übertragungszwecke. Ein Ausgangskörper 81 wird gedreht und hin und her bewegt, während glasbildende Gase aus einer Düse 63 zugeführt und mit einer Verbrennungsflamme 62, die durch Verbrennen von $(CN)_2$, CS_2 oder CCl_4 erhalten wird, erhitzt werden. In dieser Figur bedeuten 63' eine Rohrleitung, durch welche $SiCl_4$, 63'' eine Rohrleitung, durch welche ein Stickstoff lieferndes Gas, 63''' eine Rohrleitung, durch welche ein sauerstoffhaltiges Gas, und 64 eine Rohrleitung, durch welche ein Verbrennungsgas oder eine Mischung aus einem Verbrennungsgas und Sauerstoffgas zugeführt werden. Auch hier müssen alle Gase in eine Atmosphäre gebracht werden, die von jeglicher Wasserstoffverbindung, wie Wasser, frei ist. Es ist offensichtlich, daß entweder die Zuleitung 63''' oder die Zuleitung 64 weggelassen werden können, da das durch die eine Zuleitung fließende Gas dem Zweck des Gases dienen kann, welches durch die andere Zuleitung fließt.

Das durch die Hochtemperaturreaktion gebildete feine $SiOxNy$ -Glaspulver 65' wird auf dem Ausgangskörper als Glasschicht 66 abgeschieden. Alternativ hierzu können die durch die Düse zugeführten Gase in einem heißen Ofen, wie einem elektrischen Ofen (unter Verwendung eines Platindrahts) erhitzt werden. Wie bereits oben beschrieben wurde, ist die Konstruktion der Düse derart, daß ein Inertgas, wie Wasserstoff oder Stickstoff, durch eine äußere koaxiale Zuleitung zugeführt werden kann, um eine Trennung zwischen der Luft und den durch die inneren Zuleitungen zugeführten Gase zu bewirken. Die obige Beschreibung der Figuren 1 und 5 basiert auf der Bildung eines Überzuges aus transparentem Glas auf einem Ausgangskörper, es ist jedoch offensichtlich, daß ein Überzug aus feinen $SiOxNy$ -Glasteilchen zunächst auf dem Ausgangskörper gebildet wird, bevor diese dann zur Erzeugung des transparenten Glases gesintert werden.

Das erfindungsgemäß erhaltene $SiOxNy$ -Pulver wird dann bei etwa $1450^\circ C$ gesintert, was nahe bei der Temperatur liegt, die

zum Sintern von nichtdotiertem SiO_2 -Glas benötigt wird. Dieses Sinterverfahren unterscheidet sich von dem Sinterverfahren von mit B_2O_3 , P_2O_5 oder GeO_2 dotiertem Glas, welches durch das herkömmliche MCVD-Verfahren, OVPD-Verfahren oder VAD-Verfahren hergestellt wurde, insofern, als es in einer sauerstofffreien Inertgasatmosphäre oder im Vakuum oder in einer Gasatmosphäre durchgeführt werden muß, die Chlor oder Stickstoff anstelle von Sauerstoff enthält. Dies ist deshalb notwendig, weil die Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Temperatur, die nahe bei der Sintertemperatur liegt, zu einer Oxidation des Stickstoffs führt. Die einzelnen feinen SiOxNy -Glasteilchen werden vorzugsweise durch eine Zusammensetzung umgeben, die nur eine geringe Menge an Stickstoff enthält, und damit eine Zusammensetzung aufweist, die nahe derjenigen von SiO_2 ist, da dies zu einer Herstellung eines gesinterten Produktes führt, welches vollständig von Gasblasen frei ist. Um ein solches gewünschtes Produkt zu erhalten, werden die feinen SiOxNy -Teilchen nach und nach auf eine Temperatur erhitzt, die niedriger ist als der Sinterpunkt, und zwar entweder im Vakuum oder in einem sauerstofffreien Inertgas oder in einem Chlorgas, und anschließend werden die Teilchen in einem trockenen Sauerstoffgas gehalten, um die Zusammensetzung im Oberflächenbereich der Teilchen zu einer solchen Zusammensetzung zu bringen, die nahe derjenigen von SiO_2 ist, gefolgt vom Sintern in der oben erwähnten Atmosphäre. Ein wirksames Verfahren für dieses Sintern besteht in dem herkömmlichen "Zonen-Sinter"-Verfahren. Auf diese Weise erhält man eine gesinterte, transparente Glasvorform, in welcher, zur Erzeugung eines höheren Brechungsindex', der Gehalt an Stickstoffdotierungsmittel mit abnehmendem radialen Abstand von der Mitte zunimmt.

Wie bei dem herkömmlichen OVPD-Verfahren oder dem VAD-Verfahren, wird ein Überzug aus SiO_2 mit oder ohne Fluordotierungsmittel in einem geschmolzenen Zustand auf der äußeren Oberfläche der Vorform abgeschieden. Alternativ hierzu wird der genannte Überzug zunächst in Form von fein zerteiltem Glas abgeschieden, welches dann zu einem transparenten Glas gesintert wird. Um dies bei

dem OVPD-Verfahren, dargestellt in den Figuren 1 oder 5, zu erreichen, kann die Reaktion bei einer geeigneten Temperatur durchgeführt werden, wobei das Ventil an der Stickstoffzuführungsleitung gemäß der Erfindung geschlossen oder ein fluorhaltiges Gas in der Stickstoffzuführungsleitung oder in der Zuführungsleitung für die gasförmige Siliciumverbindung zugeführt wird. Bei dem VAD-Verfahren können Gase zur Bildung einer äußeren Glaskomponente, beispielsweise eine Mischung von SiCl_4 und O_2 , aus einem externen Brenner zur Bildung eines Überzugs aus feinen Teilchen auf der Vorform aufgeblasen werden.

Es ist festzuhalten, daß die gesinterte Vorform, die gemäß dem durch die Figuren 1 oder 5 dargestellten Verfahren erhalten worden ist, dann von dem Ausgangskörper 11 befreit wird und ihre innere Oberfläche durch Ausbohren, Laserbehandlung, Flammbehandlung, Waschen in Fluorwasserstoffsäure, oder durch andere herkömmliche Verfahren glatt und sauber bzw. klar gemacht wird, um ein zylindrisches Glasprodukt zu erhalten, welches dann gegebenenfalls in eine Glasdrehbank eingespannt und unter Erhitzen ausgezogen wird, damit der hohle Teil des Zylinders kollabiert und man einen Vorformstab bzw. eine Vorformstange erhält.

Das MCVD-Verfahren wird als eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nachfolgend im Hinblick auf Fig. 7 beschrieben. Die äußere Oberfläche einer Siliciumdioxidglasröhre 71, welche gedreht und in axialer Richtung bewegt wird, wird mit einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme 72 (von einem Brenner 72') erhitzt. Eine gasförmige Siliciumverbindung SiCl_4 , ein Stickstoffhalogenid, beispielsweise NCl_3 , als Stickstoff lieferndes Gas, und O_2 als Sauerstoff lieferndes Gas, werden in die Röhre geführt, um feine Teilchen von SiOxNy 73 zu bilden, welche dann auf der Innenseite der Röhre abgeschieden werden, wo sie schmelzen und einen Überzug aus transparentem Glas 74 ausbilden. Vorzugsweise werden diese Gase getrennt in das Reaktionssystem unter Verwendung einer Manteldüse eingeführt, so daß SiCl_4 75' durch die Zuleitung 75, NCl_3 76' durch die Zuleitung 76 und O_2 77' durch die Zuleitung 77 zugeführt

werden. In Abhängigkeit von der Art der verwendeten Gase kann die Manteldüse auch weggelassen werden. Auch hier kann die Menge an Stickstoffdotierungsmittel kontrolliert werden, indem man das Verhältnis von zugeführtem Stickstoffhalogenid zu zugeführtem Sauerstoffgas variiert. Bevor der Überzug aus SiO_xNy -Kernglas gebildet wird, wird eine Verkleidungsschicht, umfassend beispielsweise $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_5\text{-SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-F-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-F-SiO}_2$ oder SiO_2 -Glass, auf die gleiche Weise wie bei dem herkömmlichen MCVD-Verfahren gebildet. Die Siliciumdioxidglasröhre, auf deren innerer Wandung sowohl der Verkleidungsfilm als auch der Kernglasfilm abgeschieden sind, wird dann auf eine Glasdrehbank eingespannt und unter Erhitzen (bis zu 1800°C) ausgezogen, damit der hohle Teil der Röhre kollabiert und man eine transparente, stabförmige Glasvorform erhält.

Das PCVD-Verfahren wird als weitere Ausführungsform der Erfindung nachfolgend im Hinblick auf Fig. 8 beschrieben. Das PCVD-Verfahren wird entweder im Vakuum (unter Verwendung von kaltem Plasma) oder unter atmosphärischem Druck (unter Verwendung von heißem Plasma) durchgeführt, und die nachfolgende Beschreibung betrifft die Verwendung von heißem Plasma, jedoch sollte darauf hingewiesen werden, daß die Erfindung auch die Verwendung von kaltem Plasma gestattet. Eine Siliciumdioxidglasröhre 81 wird in eine Hochfrequenzspule 82 eingeführt und gedreht sowie auch in Richtung der Längsachse bewegt, während sie mit einer Plasmaflamme 82', die innerhalb der Röhre ausgebildet wird, erhitzt wird. Eine gasförmige Siliciumverbindung SiCl_4 , ein Stickstoff lieferndes Gas, wie NCl_3 , und ein Sauerstoff lieferndes Gas, wie CO_2 , werden zur Bildung von feinen SiO_xNy -Glasteilchen 83 in die Röhre geführt, welche dann auf der inneren Wandung der Röhre abgeschieden werden, wo sie schmelzen und einen Überzug aus transparentem Glas 84 ausbilden. Vorzugsweise werden diese Gase an einem Punkt, welcher nahe bei der Plasmaflamme liegt, kombiniert, nachdem sie getrennt in die Röhre eingeführt worden sind, etwa in der Weise, daß SiCl_4 85' durch die Zuleitung 85, NCl_3 86' durch die Zuleitung 86 und CO_2 87' durch die Zuleitung 87 zugeführt werden. In Abhängigkeit von

der Art der eingesetzten Gase können derartige Vorsichtsmaßnahmen auch überflüssig sein. Auch hier kann die Menge an Stickstoffdotierungsmittel dadurch kontrolliert werden, daß man das Verhältnis von zugeführtem NCl_3 zu zugeführtem CO_2 variiert. Bevor der Überzug aus SiO_xNy -Kernglas gebildet wird, wird eine Verkleidungsschicht aus den oben erwähnten Materialien auf herkömmliche Weise ausgebildet. Die Siliciumdioxidglasröhre, die auf ihrer inneren Wandung sowohl den Verkleidungsfilm als auch den Kernglasfilm abgeschieden enthält, wird dann auf eine Glasdrehbank eingespannt und bei einer Temperatur von weniger als 1800°C ausgezogen, damit der hohle Teil der Röhre kollabiert und man eine transparente, stabförmige Glasvorform erhält. Der erhaltene Vorformzylinder oder -stab wird dann einer Oberflächenbehandlung unterzogen, um eine glatte und saubere äußere Oberfläche zu erhalten, und wird dann in einen Hochfrequenzinduktionsheizofen, einen elektrischen Ofen oder in einen Flammenofen eingeführt, wo er zu einer Faser schmelzgesponnen wird. Bevor die Faser eine Spule oder eine Winde oder irgendeine andere Trägereinrichtung berührt, wird sie mit einem gebrannten Überzug eines wärmehärtbaren Harzes, einem Metallüberzug oder einem anorganischen Überzug als Grundierung überzogen, um eine starke Faser für optische Kommunikationszwecke zu erhalten, welche dann noch mit einem zweiten Überzug ummantelt wird.

Eine erfindungsgemäße Ausführungsform der Herstellung einer optischen Faser wird nachfolgend beschrieben. Eine Siliciumdioxidglasröhre (innerer Durchmesser: 20 mm, äußerer Durchmesser: 25 mm) wird auf ein Glas aufgesetzt und gedreht, während ihre äußere Wandung mit einer sich hin und her bewegendes Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme bei einer Temperatur im Bereich von 1350 bis 1450°C erhitzt wird. Im ersten Stadium der Herstellung werden SiCl_4 , O_2 , PF_3 und BF_3 in die Röhre mit Geschwindigkeiten von $100 \text{ cm}^3/\text{min.}$, $2000 \text{ cm}^3/\text{min.}$, $50 \text{ cm}^3/\text{min.}$ bzw. $50 \text{ cm}^3/\text{min.}$ eingeführt, zur Bildung eines Überzugs aus $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-F-SiO}_2$ -Glas mit einer Dicke von etwa 1 mm auf der inneren Wandung der Röhre. In der nächsten Stufe wird eine

Manteldüse in die Röhre eingeführt und zusammen mit der Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme (30 mm/min.) hin und her bewegt, während SiCl_4 durch eine innere Zuleitung mit einer Geschwindigkeit von 50 cm³/min. (verdünnt mit Helium, zugeführt mit einer Geschwindigkeit von 200 cm³/min.), ClN_3 durch eine dazwischen angeordnete Zuleitung mit einer Geschwindigkeit von 300 cm³/min. (verdünnt mit N_2 , zugeführt mit einer Geschwindigkeit von 300 cm³/min.) und CO_2 durch eine äußere Zuleitung mit einer Geschwindigkeit von 200 cm³/min. (verdünnt mit Helium, zugeführt mit einer Geschwindigkeit von 300 cm³/min.) zugeführt wurden. Die drei Gase wurden durch mit einer Geschwindigkeit von 100 cm³/min. zugeführtes Heliumgas voneinander getrennt gehalten. Wenn dieses Verfahren während etwa 5 Stunden wiederholt bzw. durchgeführt wird, wird ein Überzug aus SiOxNy mit einer Dicke von etwa 0,8 mm auf der inneren Wandung der Röhre ausgebildet. Die Düse wird dann aus der Röhre entfernt, welche weiter auf eine Temperatur von weniger als 1900°C erhitzt und dann ausgezogen wird, damit der hohle Teil der Röhre kollabiert und man so eine Vorform erhält mit einem Durchmesser von 18,9 mm. Die erhaltene Vorform wird dann in einem Widerstandsofen (bis zu 2000°C) erhitzt, wo sie dann zu einer Faser mit einem Durchmesser von 150 µm ausgezogen wird. Die Anwendung eines Siliciumharzüberzugs ergab eine Faser mit einem Verkleidungsdurchmesser von 80 µm und einem Kerndurchmesser von 60 µm. Der differentielle Brechungsindex zwischen dem Kern und der Verkleidung beträgt 3 %. Die Übertragungseigenschaften der Faser sind so geartet, daß sie einen Übertragungsverlust von nur weniger als 4 dB pro Kilometer bei $\lambda = 0,85 \mu\text{m}$ und nur 1 dB pro Kilometer bei $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ aufweist. Die Konzentration an $-\text{SiOH}$ -Resten beträgt weniger als 2 ppm.

Nachfolgend wird eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform der Herstellung eines Glases für optische Übertragungszwecke beschrieben. Die glasbildenden Gase, die nachfolgend angegeben werden, wurden durch eine Siliciumdioxiddüse mit coaxialen Zuleitungsrohren, wie dargestellt in Fig. 3(b), und mit einem äußeren Durchmesser von 30 mm eingeführt; NCl_3 wurde durch

eine Zuleitung 21 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min, Helium durch eine Zuleitung 24 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min., SiH_4 und Helium durch eine Zuleitung 22 mit Geschwindigkeiten von 0,2 l/min. bzw. 1,9 l/min., Helium durch eine Zuleitung 25 mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min. und CO_2 durch eine Zuleitung 23 mit einer Geschwindigkeit von 5 l/min. zugeführt. Eine Siliciumnitridzuleitung, die um die Düse herum angeordnet war, wurde als Zuleitung verwendet, durch welche $(\text{CN})_2$ und O_2 mit Geschwindigkeiten von 10 l/min. bzw. 20 l/min. zugeführt wurden. Zur Erhitzung der Düsenanordnung wurde eine Verbrennungsflamme verwendet. Die Temperatur der Düsenanordnung betrug 1800°C , solange kein Gas zugeführt wurde. Unter diesen Bedingungen wurden feine Glasteilchen gebildet, im Vakuum auf 1000°C erhitzt, bei dieser Temperatur 3 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre gehalten und anschließend auf eine Temperatur von 1450°C erhitzt, um eine mit Stickstoff dotierte Glaszusammensetzung zu erhalten, die einen Brechungsindex von etwa 1,483 aufwies. Anschließend wurde die Zuführung von NCl_3 nach und nach durch Zuführung von Wasserstoff ersetzt, um feine Glasteilchen zu erhalten und zu sintern. Die Menge an Stickstoffdotierungsmittel nahm dabei ab, bis der letzte Brechungsindex des Glases 1,460 betrug.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind nachfolgend zusammengestellt:

- (1) Es kann zu niedrigen Kosten ein Glasprodukt hergestellt werden, da als Dotierungsmittel billige stickstoffhaltige Verbindungen, NO_2 , CO_2 und O_2 anstelle von teurem B, P und Ge verwendet werden.
- (2) Da der Brechungsindex in weitem Maße in Abhängigkeit von dem Gehalt an Stickstoffdotierungsmittel variiert werden kann, kann eine Vorform hergestellt werden, die in der Lage ist, eine Faser zu bilden, die eine gewünschte numerische Öffnung aufweist.

- (3) Die Lichtübertragung von SiOxNy ist kein bißchen geringer als diejenige von SiO_2 . Das SiOxNy -Glas weist bei langen Wellenlängen einen geringen Übertragungsverlust auf, und ist gegenüber Strahlungen weniger empfindlich als SiO_2 -Glas. Diese Merkmale tragen alle zu einer Herstellung einer Faser mit guten Eigenschaften bei.
 - (4) Das SiOxNy hat physikalische Eigenschaften und eine chemische Beständigkeit, die so ähnlich denjenigen von SiO_2 sind, daß es leicht zu einer hochverläßlichen Faser ausgezogen werden kann.
 - (5) Das Zentrum der erhaltenen Vorform hat einen hohen Stickstoffgehalt und ist viskos. Die Vorform wird beim Spinnen unvermeidlich so hohen Temperaturen ausgesetzt, die ausreichen, um eine sehr starke Faser zu erzeugen.
 - (6) Wenn Stickstoff nicht in Form einer wasserstoffhaltigen Verbindung, wie NH_3 , als Stickstoff lieferndem Gas zugeführt wird, sind die zugeführten Gase und die Heizquelle wasserfrei, und daher erlaubt das Verfahren die Herstellung einer Faser mit niedrigem Verlust und mit einem minimalen Gehalt an SiOH -Resten.
-

- 39 -

Nummer:

3037491

Int. Cl.³:

C 03 C 17/02

Anmeldetag:

3. Oktober 1980

Offenlegungstag:

9. April 1981

3037491

Fig. 1

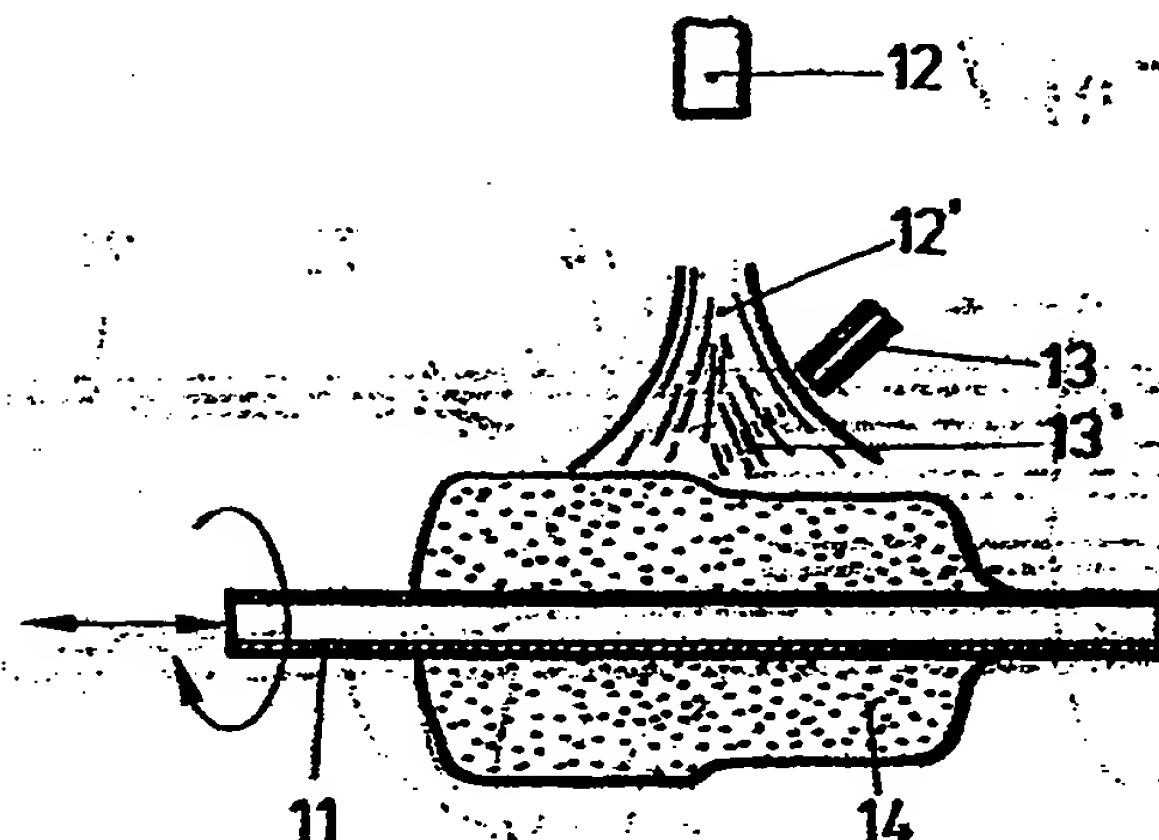
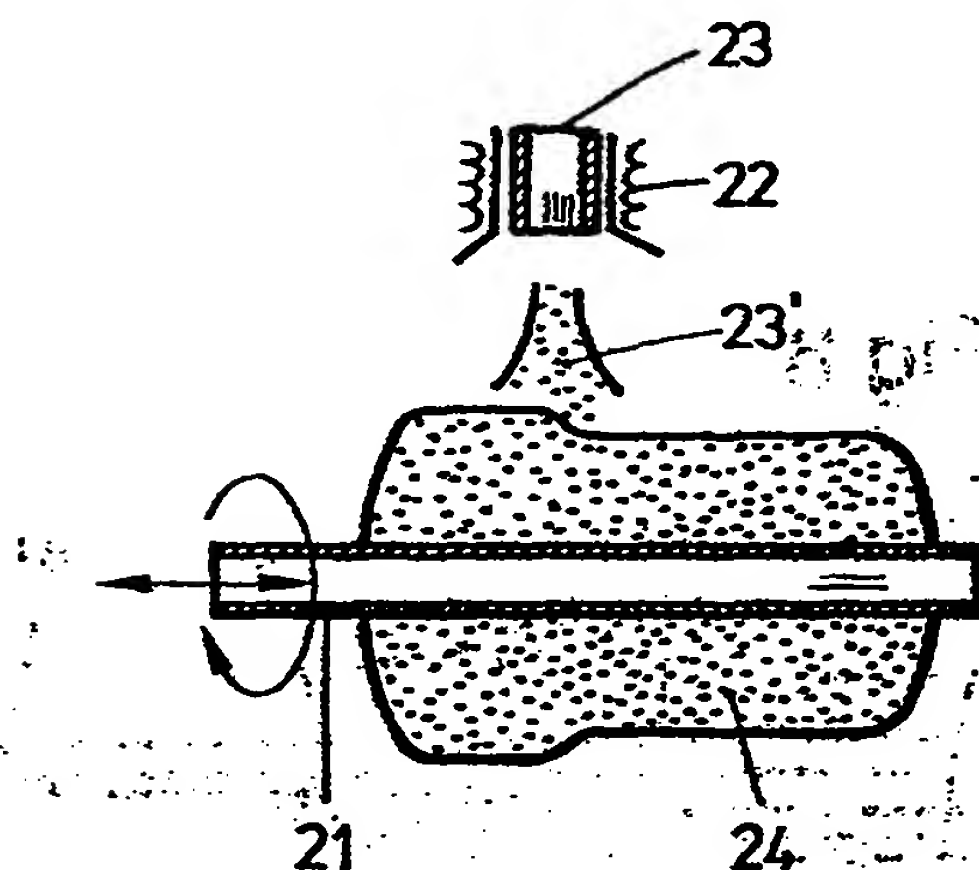


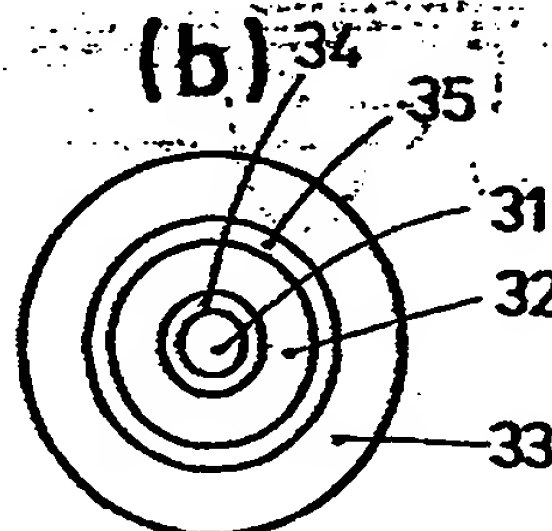
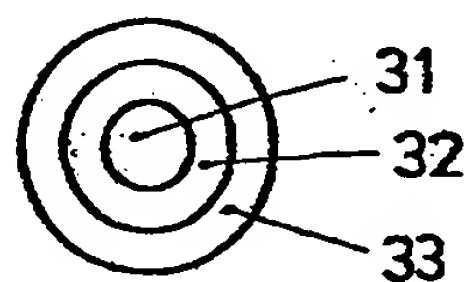
Fig. 2



(a)

Fig. 3

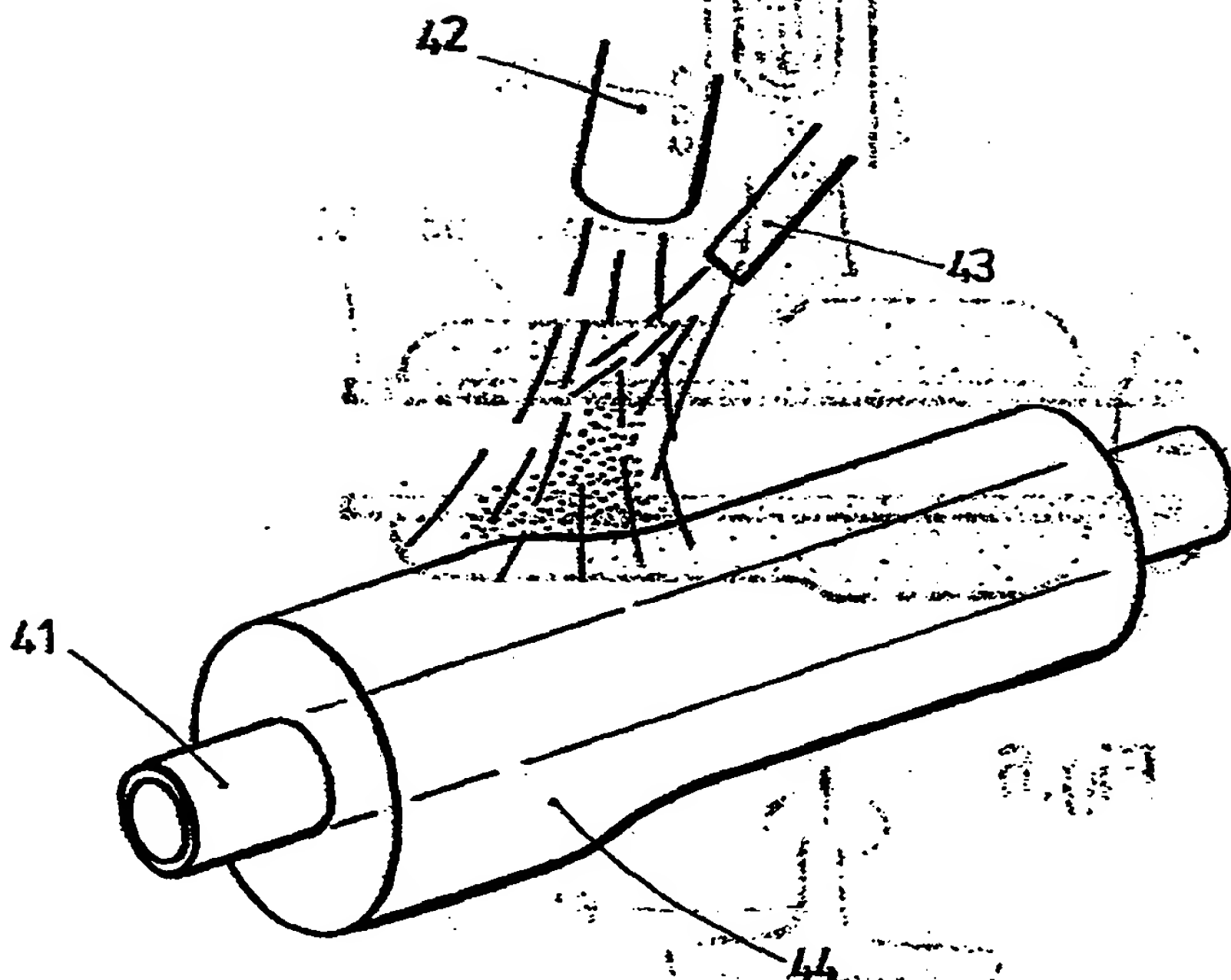
(b)



130015/1030

ORIGINAL INSPECTED

2.077



2.077

Fig. 4

3037491

- 37 -

Fig.5

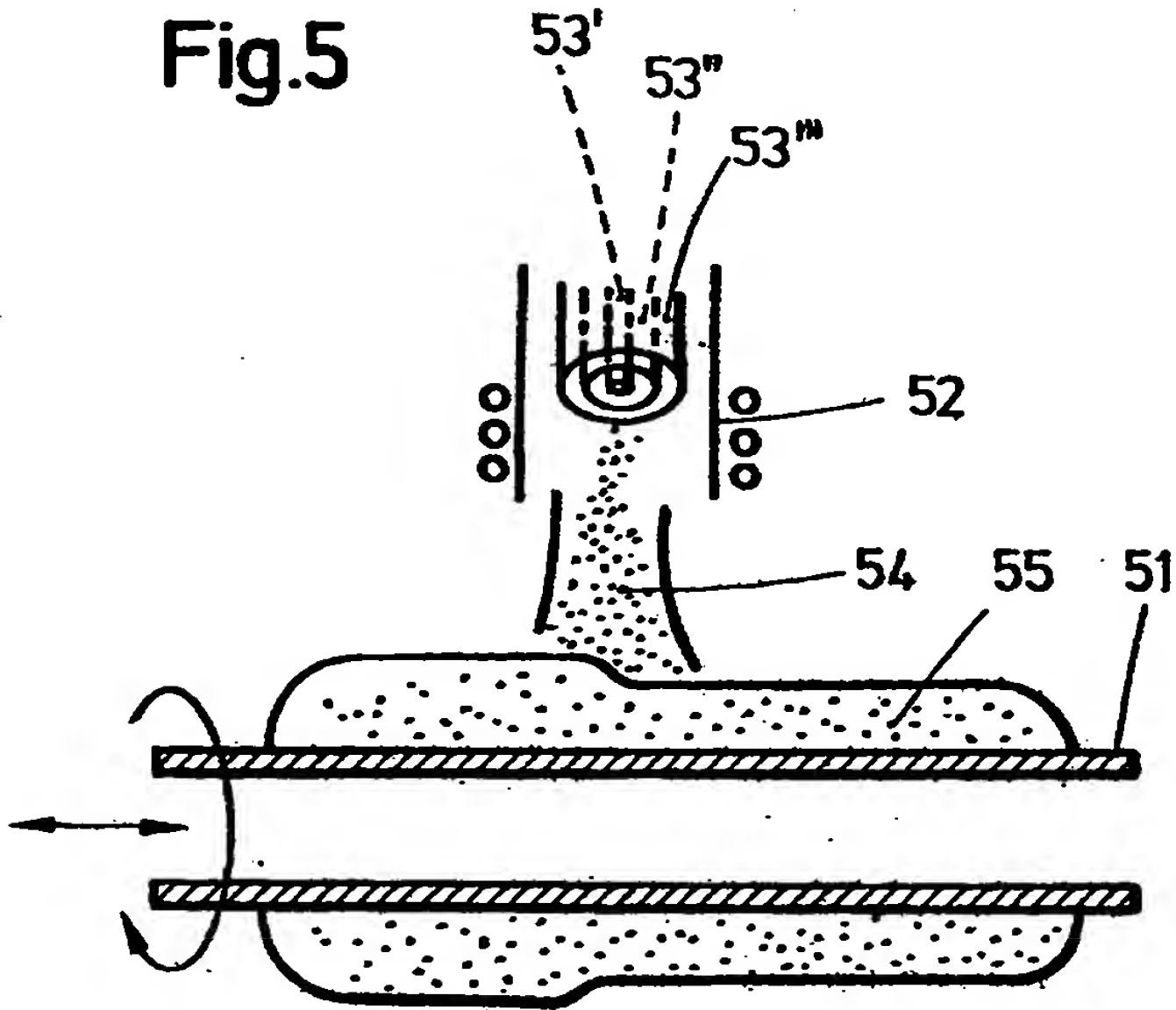
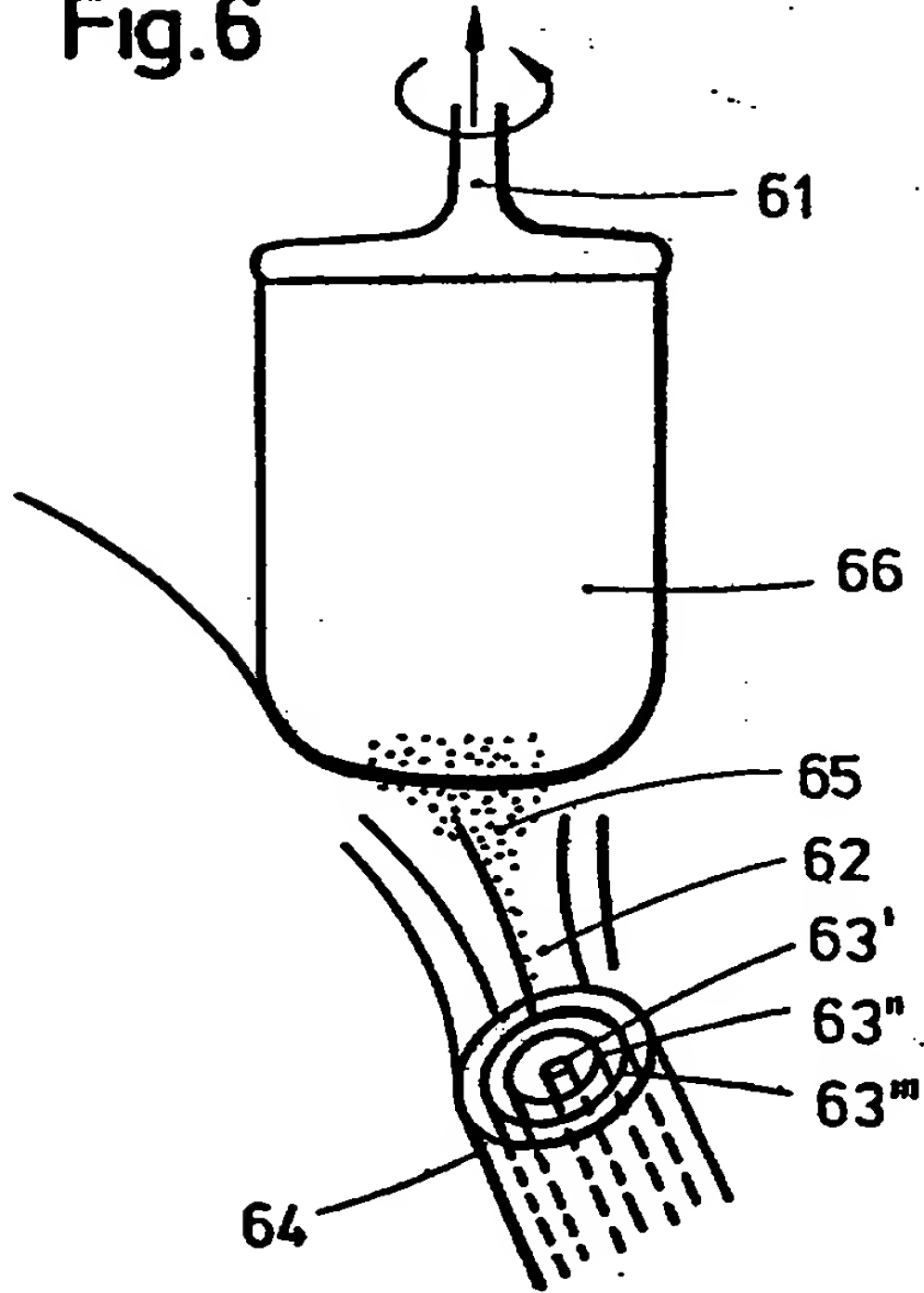


Fig.6



130015/1030

Fig.7

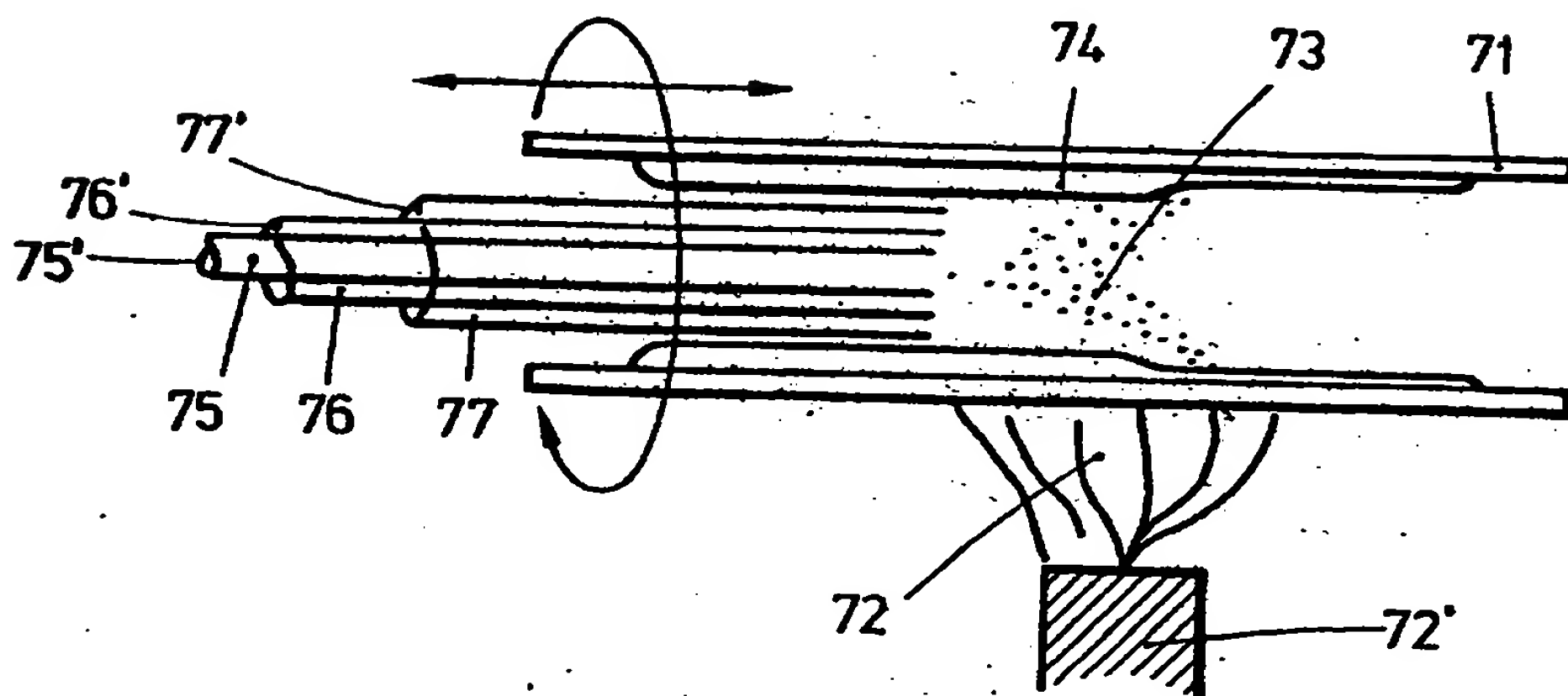


Fig.8

